

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287151

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

C08L 27/18

C08F 6/22

C08F 14/26

C08K 3/00

(21)Application number : 04-115473

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
ASAHI I C I FURORO POLYMER-ZU KK

(22)Date of filing : 08.04.1992

(72)Inventor : ISHIKAWA TAKAMICHI  
YOSHIDA SHOHEI  
NARUI SHINICHIRO  
TAYASU FUMIO

## (54) POLYTETRAFLUORETHYLENE MOLDING COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND ITS MOLDING METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce the subject composition excellent in moldability, productivity and handleability and useful for a lowdensity raw tape, etc., by coagulating a polytetrafluoroethylene dispersion after adjusting the concentration of the surfactants contained in the aqueous medium thereof to a value within a prescribed range.

CONSTITUTION: A polytetrafluoroethylene dispersion synthesized by emulsion polymerization of tetrafluoroethylene is coagulated after adjusting the concentration of the surfactants contained in the aqueous medium thereof to 0.7 to 5wt.%, thus producing the objective composition containing partly or wholly coagulated and uniformly wet polytetrafluoroethylene, a solid filler having  $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$  specific surface area and an aqueous medium containing 0.1 to 5wt.% surfactants respectively in an amount of 85 to 20 pts.wt., 0 to 30 pts.wt., 15 to 80 pts.wt. based on 100 pts.wt. composition while satisfying (0/10) to (3/7) weight ratio of [the solid filler/polytetrafluoroethylene].

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287151

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	L G J	9166-4 J		
C 0 8 F 6/22	M F P	9167-4 J		
14/26	M K P	9166-4 J		
C 0 8 K 3/00	K J F	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-115473	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)4月8日	(71)出願人	392003889 旭アイシーアイ フロロポリマーズ株式会 社 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号
		(72)発明者	石川 隆道 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号 旭硝子株式会社玉川分室内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 成形用ポリテトラフルオロエチレン組成物、その製造方法および成形加工方法

(57)【要約】

【構成】乳化重合によるポリテトラフルオロエチレン、界面活性剤を含む水系溶媒および必要により固体充填物からなり、ポリテトラフルオロエチレンが凝集体であり、ポリテトラフルオロエチレンが均一に湿潤している。

【効果】成形加工時に総合的な有機化合物の使用量を減ずることができ、可燃物対策、防爆対策、作業環境対策、排気ガス処理対策等にかかる負担を減ずることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】組成物 100重量部あたり、乳化重合によるポリテトラフルオロエチレンが85～20重量部と比表面積15m<sup>2</sup>/g以下の固体充填物が0～30重量部、界面活性剤を0.1～5重量%含む水系媒体が15～80重量部であり、固体充填物/ポリテトラフルオロエチレン（重量比）が0/10～3/7であり、ポリテトラフルオロエチレンの少なくとも一部が凝集しており、ポリテトラフルオロエチレンが均一に潤滑していることを特徴とする成形用ポリテトラフルオロエチレン組成物。

【請求項2】テトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを、界面活性剤の水系媒体中の濃度を0.7～5重量%に調整した後、凝析することを経ることを特徴とする請求項1の組成物の製造方法。

【請求項3】請求項1の組成物を、圧密化工程を含む成形加工を行うことを特徴とするポリテトラフルオロエチレンの成形加工方法。

【請求項4】圧密化工程中に水系媒体の分離除去を行う請求項3の成形加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は成形用ポリテトラフルオロエチレン組成物、その製造および加工方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）のペースト押出成形に用いる組成物は、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという）の乳化重合によって製造されるディスパージョンから凝析・造粒し、乾燥して得られたPTFEのファインパウダーに有機媒体を約15～20重量%含浸しペースト状にした組成物であることが知られている（ふっ素樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社、里川孝臣編集）。

【0003】しかし、これらの有機媒体の使用はそれ自身可燃物であったり環境に漏洩すると問題のある化合物を後工程で用いる必要が生ずる等の問題があり、製造と加工時に防災上の対策あるいは回収装置等のコストのかかる対策を必要とする欠点を有していた。

【0004】また、ディスパージョンから凝析造粒する際に、特公昭48-12052等によって知られるように予め固体の充填物を添加し、共凝析して得られるフィラーを約30重量%程度以下含む乾燥したフィラー入りファインパウダーに上記と同様に有機媒体を約15～20重量%含浸させペースト状にした組成物が、ペースト押出成形に用いられることが知られている。これらも有機媒体を使用することから前述と同様の欠点を有していた。

【0005】一方、乳化重合体によるPTFEと比較的多い固体充填物からなる組成物には、USP4, 575, 429等々に示されるベアリング用組成物のようにP

TFEの乳化重合液を特開昭47-76944に示されるように1～10%の界面活性剤によって安定化されたPTFEのディスパージョンとPTFEに対して約1.2重量比の鉛化合物等の固体充填物と約2%の界面活性剤を混合し、塩析法等により共凝集して得られるペースト状組成物を金属上に塗布して成形し焼成する成形法が知られている。

【0006】また、充填物入りのPTFEの押出成形方法として特開平1-306219において、界面活性剤入り水性媒体を用いるPTFE成形方法が知られている。

【0007】これらはいずれも固形分中のPTFEの含有量が約50重量%以下の少ない組成物の範囲であり、この場合は、PTFEの凝集物が部分的に繊維化し、充填物の凝集に役立っていることおよび充填物の親水性とが凝集物の保水性およびペースト成形性を付与しているものと思われる。また、これらの成形時には界面活性剤は水系媒体中において2.5重量%以上、通常は5～10重量%程度の濃度で使用されることが知られている。

【0008】また、各種電極および電池材料のPTFEを含む組成物において特開昭64-12461、特開平1-206562、特開平1-307166、特開平2-112163等において知られるように1～10%の界面活性剤において安定化されたPTFEのディスパージョンを各種電極材料あるいは触媒等と混合し、親水性糊料等の添加による増粘ペースト化組成物あるいはメタノール、ブタノール等の有機媒体等を3～25%程度添加することによって得られる凝集物からなるペースト状組成物を塗布し、あるいはカレンダーリングにより膜状に成形することが知られている。

【0009】これらの成形物は電極あるいは触媒作用物をPTFEのポーラスの表面に担持している特徴があり、担持量に限定はないが、その成形においては、親水性糊料や有機媒体を比較的多量に用いており、防災上の対策を必要としている。また、その製造方法から明らかなようにPTFEの成形物としての観点からは、一般的なPTFEの成形物の用途には緻密さが十分ではない方法と考えられる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のPTFEのペースト押出成形法において、固体充填物の含有量の少ない場合に行われていた、有機媒体を多く使用することにより、防災上あるいは環境上の対策を必要とするという問題点を解消し、従来の有機媒体を使用した場合と同様に均一性の高い成形品を得る方法を提供するにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、組成物 100重量部あたり乳化重合によるPTFEが85～20重量部と比表面積15

m<sup>2</sup>/g 以下の固体充填物が 0~30重量部、界面活性剤を 0.10~5.0 重量%含む水系媒体が15~80重量部であり、固体充填物/PTFE (重量比) が 0/10~ 3/7 であり、PTFEの少なくとも一部が凝集しており、PTFEが均一に湿潤していることを特徴とする成形用PTFE組成物を、またその製造方法として、TFEを乳化重合して得られるPTFEのディスパージョンを界面活性剤の水系媒体中の濃度を 0.7~ 5重量%に調整した後凝析することを特徴とする製造方法を、その成形加工方法として、この組成物を圧密化工程を含む成形加工を行うことを特徴とするPTFEの成形加工方法を、提供するものである。

【0012】本発明における乳化重合によるPTFEは、USP2, 750, 850, 特公昭45-39829、特開昭50-161542、特開昭63-137906等によって知られるTFEモノマーを水系媒体中で乳化剤と重合触媒を用い、場合によりワックスを用いた乳化重合によって製造され、通常平均粒径が 0.1~1.0 μm 程度のディスパージョンとして得られるが、凝集によってその形態は部分的に合体したり、繊維化したものを含む。

【0013】また、PTFEの組成としては、TFEの単独重合体からTFEとラジカル共重合可能な公知の共重合体を含むが、好ましくは共重合モノマーの共重合量は、PTFEに熔融流動性を与えない範囲で選ばれ、0~10重量%である範囲が一般的に本発明の成形加工方法に好適である。

【0014】また、PTFEの分子量については特に限定されず、乳化重合によるPTFEの公知の分子量範囲内の単独あるいは混合物が使用可能である。

【0015】本発明において、PTFEの使用量は、組成物全体 100重量部に対して、85~20重量部、好ましくは83~40重量部、特に成形品の品質を安定させるためには、80~50重量部が好ましい。

【0016】本発明に用いる固体充填物とは、乳化重合以外の方法により重合されたPTFE等のフッ素含有樹脂あるいはその他の高分子化合物、硝子繊維、ブロンズ、グラファイト等の無機充填物を示し、比表面積が15 m<sup>2</sup>/g 以下、好ましくは10m<sup>2</sup>/g 以下、特に好ましくは 3m<sup>2</sup>/g 以下である。このような充填物は成形途中で、緻密で均一な構造を与えるため好ましい。また、この固体充填物の使用量はPTFE使用量との重量比が 0/10~ 3/7、好ましくは 0/10~ 2/8、特に好ましくは 0/10~ 1/10である。固体充填物は、成形時に押出圧力を下げる助剤としても作用することがあるが、固体充填物の割合が大きくなると、緻密な成形体を得られなくなるため好ましくない。

【0017】また、固体充填物の総使用量は、組成物全体 100重量部に対して、0~30重量部、好ましくは 0~20、更に好ましくは、0~10重量部使用することができ

る。これらの固体充填物の使用量は、その形状や表面の親水性あるいはその成形条件によっても変わるが、その使用量が多くなると、緻密なPTFEの構造をペースト押出時に作り難くなるため、成形品の均一性は悪くなる。

【0018】本発明における界面活性剤は、工学図書株式会社版、日本油脂株式会社編「新版界面活性剤ハンドブック」等で一般的に知られている界面活性剤を特に限定することなく用いることができる。

【0019】成形後の除去性等からは、比較的低分子量のアニオン性およびノニオン性界面活性剤を用いることが好適であり、フッ素化アルキルカルボン酸、アルキルカルボン酸およびそのアンモニウム塩化合物、アルキルフェノールのポリエチレンオキシド化合物、アルキルアルコールのポリエチレンオキシド化合物、シロキサン結合含有アルキルポリエチレンオキシド化合物、アルキルアルコール、アルキルフェノール等が特に好ましい。これらのアルキル基としては、直鎖状のもの、各種分枝構造を有するもの、ハロゲン置換基を有するもの、少なくとも一部に不飽和基を有するもの、ケトン、エステル、またはエーテル結合などの含酸素結合を含むものなどを含んでいてもよい。また、PTFEの乳化重合法による製造時に用いられる界面活性剤はそのまま含むことができる。

【0020】また、この界面活性剤の組成物における濃度は、水系媒体に対して 0.1~ 5重量%が使用可能である。この濃度は界面活性剤の種類にもよるが、成形加工時の保形性および保水性と関係があり、好ましくは、0.15~2.0 重量%、更に好ましくは、0.16~1.0 重量%含むことができる。

【0021】本発明における水系媒体とは、水を90重量%以上含む均一な媒体を言い、界面活性剤の他のその他の組成成分としては、凝析時に促進剤として使用される、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸およびそのアルミニウム塩、マグネシウム塩等、あるいはシュウ酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等の無機化合物を含むことができる。

【0022】また、有機化合物の凝析促進剤であるアニオン性およびカチオン性有機化合物、有機媒体等を含むことができる。また、凝析前に使用する充填物の分散剤等の有機化合物等も含むことができる。これらの有機媒体に対する総使用量はその種類にもよるが、多くなると成形性に好ましい影響を与えるけれども本発明の本来の目的である可燃性あるいは作業環境への影響を抑えることが難しくなる。従ってその濃度は水系媒体に対して 5重量%以下、好ましくは、2重量%以下、更に好ましくは 1重量%以下の濃度のものを使用できる。

【0023】この水系媒体の使用量は、組成物全体 100重量部に対して、15~80重量部を用いることができるが、この水系媒体の量が多いと成形品が均一に密度が上

らず、成形時成形品の強度が弱いので成形が難しくなる。また一方水系媒体の使用量が少ないと成形時に密度が上りすぎ、ペースト押出し等の成形時に成形抵抗が上りすぎ、その成形可能範囲が狭くなる。このような観点からこの水系媒体の量は、好ましくは、17~60重量部、更に好ましくは、20~50重量部のものを用いることができる。

【0024】本発明における「PTFEが均一に湿潤している」とは、間接的には、PTFEの凝集体表面と内部が水系媒体に依って湿潤可能な組成と構造を安定して持っていることを意味しているが、単に表面が湿潤しているか否かを言う状態は組成物の置かれた雰囲気、保持方法等によって容易に変動を受け易く、表面が湿潤可能な組成と構造を持っているかどうか、あるいは、その組成と構造が組成物全体に保たれるか否かを判断するのに適切な方法とはいえない。従って本発明における「PTFEが均一に湿潤している」とは、特定条件下での組成物全体の保水性が安定しているか否かを測定する方法がPTFEが均一に湿潤している状態を、一部の表面状態にかかわらず汎用性あるいは再現・安定性のある指標として表すものと考えられる。

【0025】従って本発明による「PTFEが均一に湿潤している」は、後に詳述する特定の加圧条件下にこの組成物を供した場合の水系媒体の押出され難さ、即ちこの組成物の水系媒体の保持性が一定限度以上あることとその際の被加圧性が一定限度以下であることにより定義する。

【0026】この特定の加圧条件下の水系媒体の保持性と被加圧性とは、組成物表面での湿潤状態とは相関関係があることが多いが、その理由は明確ではない。しかし、通常の乳化重合によるPTFEのディスパージョンの凝集造粒工程においては、機械的攪拌を行っており、その際の攪拌動力によって、凝集造粒品の表面のPTFEが圧密化されていると認められ、また同時に表面の疎水化も進むことから、通常の凝集・造粒条件では組成物の水系媒体の保持性が悪いので、表面の圧密化が進み疎水化を伴うということができるとも考えられるので、これらの相関が現れると推定される。

【0027】なお、本発明の「PTFEが均一に湿潤している」は、後に詳述する特定の加圧条件下にこの組成物を供し、その際得られた被測定組成物が、組成物全体のうち水系媒体を組成物全体の10重量%以上、好ましくは15重量%以上、特に好ましくは17重量%以上保持していること、かつこの加圧条件下で測定される被加圧力が100 kg/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは80 kg/cm<sup>2</sup>以下であると定義する。

【0028】本発明における湿潤性の測定方法としては通常のPTFEのペースト押出成形機のうちシリンダー径40.3mmφ、ダイ角度20°、RR（断面積縮り比）132、ダイランド径3.51mmφ、ダイランド長さ15.41mm

、平均表面粗さRa 0.12μmの円柱ロッド押出機を用いる。組成物 300±50 gを充填したペースト押出成形機とともに24±1℃にした後、ラム速度 20 mm/minで押出を行い、被押出物の含水量と押出時の押出圧力を測定する。被押出物の含水量は押出されたロッドの全体の長さの真中部分10±2gを手早く採取し、加圧押出中に組成物の内部より分離し、染み出た水性媒体をロッドの表面を紙製の濾紙で手早く吸収除去した後秤量し、120~370℃の範囲で乾燥後の減量から水系媒体の含有量を測定する。なおこの時の乾燥条件は水系媒体中に含まれているその他の成分により最適なものを選ぶことが好ましい。水系媒体中のその他の成分が乾燥後除けない場合は他の抽出等の適切な操作による測定値で補正することができるものとする。

【0029】押出時の押出圧力はラムチップ部に設置した圧力計を用い全押出圧力を記録し、押出の後半1/4の範囲の時間平均全圧力を求め、シリンダー全面積で割って求める。

【0030】なお、この際プラスチック製のカップシールをラムに備えるものとする。また、押出の後半1/4の範囲の平均圧力を使用する理由は押出状態が安定した後、測定することを意味する。また、本測定方法の被押出物は成形品の均一性の評価にも用いることができる。

【0031】また、本発明において、PTFEはその少なくとも一部が凝集している。PTFEが水系媒体に分散したディスパージョンのようにPTFEが全く凝集していない場合には、成形性がないため、成形加工、特にペースト押出等ができない。また、凝集の程度は、最低であっても組成物が成形性を示す程度が必要である。特に、乳化重合によるPTFEの全部が凝集体であることが好ましい。

【0032】なお、本発明の組成物は充填物として本発明に定義される以外の着色剤あるいは帯電防止剤等の通常用いられる添加物等を使用できる。

【0033】また、成形時に水系媒体中に微量の防錆剤あるいは成形・乾燥あるいは焼成後、成形品に残る、液状の添加物等を使用することができる。

【0034】本発明の組成物は、本発明の構成要件の各組成物を単純に配合することによって、PTFEが均一に湿潤している組成物を与えることはできない。

【0035】通常の乳化重合によるPTFEのファインパウダーに界面活性剤を溶解した水溶液を加え含浸、配合を試みても本発明の界面活性剤濃度のものではPTFEが均一に湿潤している組成物を与えることができない。

【0036】界面活性剤の種類を選び、5重量%以上の水溶液を用いると、部分的な含浸により湿潤化が進み、ペースト押出に用いると本発明品より若干成形抵抗が高く、成形品の均一性が劣るものを与えることができる。

成形物の均一性は、成形物をロールで圧延する等の方法でみやすくするとPTFEの密度ムラが含水量の少ない部分が白くみえること等から比較的容易に目視でわかる。

【0037】更に界面活性剤を増量するとこれらの不具合は改善が進むが、本発明の均一性までは至らず、また、本発明の目的とする防災上あるいは環境上の対策を必要としない水系媒体を用いた、組成物の製造および成形加工方法から遠ざかることとなる。

【0038】しかし、本発明の組成物は、TFEを乳化重合して得られるPTFEのディスパージョンを、界面活性剤の水系媒体中の濃度を0.7～5重量%に調整後、凝析することを特徴とする製造方法により、比較的容易に得ることができることを見出すことができた。

【0039】本発明による製造方法において用いるTFEを乳化重合して得られるPTFEのディスパージョン、界面活性剤、水系媒体は少なくとも凝析開始時には前述の組成物と同一の種類のもを用いる必要はあるが、その組成は凝析時には若干ずれることは知られている。

【0040】本発明の製造方法は比較的狭い範囲の界面活性剤を含む水系媒体中からの凝析することにより、従来公知の有機媒体を用いたペースト押出成形に用いるファインパウダーでは得ることができなかったPTFEが均一に湿潤している組成物を、均一でかつ安定的かつ定量的に得ることが可能となったものである。

【0041】本発明における界面活性剤濃度は、アニオン系界面活性剤等の界面活性化作用が強いものを用いる場合とノニオン系界面活性剤等の界面活性化作用の弱いものを用いる場合とでは、その製造時の凝集性に大きな差が出る。しかし、本発明の製造方法において界面活性剤の濃度が低すぎると凝集体表面も疎水化し易くなり、PTFEが均一に湿潤している組成物を与えにくくなる。また、濃度が高くなりすぎると通常行われている凝析条件ではPTFEが均一に湿潤している組成物を歩留り良く与えにくくなる。

【0042】本発明の製造方法における凝析の方法は、通常PTFEのファインパウダーの製造に用いられている、機械的攪拌力による方法等を用いることができる。

【0043】本発明の固体充填物やその他の添加物等を含む組成物等は凝析前にPTFEのディスパージョン中に均一に分散後凝析することが好ましい。その際に適当な分散助剤等を用いることもできる。

【0044】本発明の製造方法における凝析の方法は通常のファインパウダーの製造工程と同様に機械的攪拌の他、凝集促進剤等を添加して行うことができる。

【0045】しかし、これらの有機化合物の使用量は得られる凝集体の組成物の水系媒体の組成について記述された範囲により限定されている。

【0046】また、凝析時の固形分濃度あるいは温度等

に特に限定されず、各々の組成に従った最適の方法で行うことが可能である。

【0047】また、本発明の製造方法において得られる組成物は凝集体であるので濾別等により容易に分離することが可能であるが、その組成、特に水系媒体の含有量を調整するために更に遠心分離や圧搾を行うことや組成と構造を破壊しないような凍結乾燥等を行った後、再度含浸調整すること等も可能である。

【0048】また、本発明は、前述の本発明の組成物を圧密化工程を含む成形加工を行うことを特徴とする方法により新規なPTFEの成形加工法をも提供する。

【0049】圧密化工程とは、本発明の組成物は一般的に気泡等を含みそのままでは均一な成形物を与えることができないため行うもので、通常PTFEのファインパウダーの有機媒体を用いたペースト成形加工と同様の加工方法をさすものとする。

【0050】圧縮工程として好ましくは予備成形したものをペースト押出する方法がある。また更にこのペースト押出成形したものをカレンダーリングシート状にすること、あるいは更に延伸加工し、密度の低い多孔体を得る方法に用いることもできる。

【0051】また、本発明の組成物を電線やワイヤー等にペースト押しにより被覆成形することおよびガラスクロスや金属板等に押しつけ圧着させることもできる。

【0052】また、本発明の組成物は圧密化工程において単に気泡の追出しのみならず、その圧力に従って水系媒体が成形物中から相分離される性質が認められる。これらの相分離された水系媒体はその成形途中適切な方法により分離除去することが好ましい。水系媒体の分離除去は、例えば実施例に示すように、ペースト押出途中にダイランドと押出物の接面から流出させることにより達成可能である。この方法によれば、被押出物の含水量を大幅に減少することができる。また、水系媒体の分離除去方法としては、この他に、押出途中におけるベント状の開閉部から除く方法、あるいはカレンダー加工時に濾過部材を用いる方法、あるいは圧縮空気により吹き飛ばす方法、あるいはスクイズを行う方法等により実施することができる。

【0053】水性媒体および界面活性剤の種類を適切に選ぶことにより有機媒体を用いた場合実施が難しかった解放系、あるいは媒体蒸気飽和等の雰囲気制御が可能になる点等、この組成物を圧密化工程を含む成形加工を行うPTFEの成形加工方法は、その実施範囲を広く選ぶことが可能である。

【0054】また、本発明の成形加工方法はその工程の内あるいは後で、乾燥、抽出、焼結等を行う工程を入れることによって限定されるものではない。

【0055】また、本発明の組成物の製造方法の水系媒体からの分離工程から連続して成形加工することも可能である。

【0056】

【作用】通常のPTFEのファインパウダーに低濃度の界面活性剤を含む水系媒体を含まれることによって、PTFEが均一に湿潤している本発明組成物を得ることができず、また高濃度の界面活性剤を用い、PTFEがある程度湿潤している組成物を成形加工した場合、均一性が十分でないものしか得られない理由は、その作用機構は必ずしも明確ではないが、有機媒体に比し、界面活性剤を含んだ水系媒体は、PTFEの凝集体の細孔に入り難いためと考えられる。PTFEのペースト化物は、媒体がPTFE凝集体の細孔に適切に入り込むことにより、押出やロール加工等の加工時にPTFE同士が過度に圧着されることを防止し、押出圧力で表される塑性変形性を維持していると考えられる。有機媒体なら細孔に入り易いため、ペースト化物の初期の圧縮時に大きな隙間が潰される前に細かい隙間が圧着されるのを防止でき、PTFEの密度が揃った均一な成形物を与えることができると考えられる。

【0057】一方通常入手可能なPTFEのファインパウダーは、特にその凝集粒子表面において既に浸透性の悪い水系媒体にとっては浸透し難い状態まで密度が上り、隙間が細分化していると考えられる。これに比較し、本発明の製造方法においては、界面活性剤が適量存在することによって、その凝析時にPTFEの微粒子同士が接近しすぎることが防止でき、また加圧形成加工時にもその塑性加工性を維持できるようにPTFE同士の圧着を防止していると考えられる。

【0058】単にPTFEの凝析物を未乾燥で用いた場合、予めPTFE粒子間に初めから水系媒体が満たされているが、これを加圧加工した場合に界面活性剤濃度が薄いとPTFEの微粒子同士の圧着を防止できないため、ペースト加工時に必要な塑性加工性を維持できなくなり、成形加工時の変形の抵抗の指標と考えられる押出圧が上り、かつ保水量が減るものと考えられる。

【0059】これらPTFE微粒子同士の接近圧着は非可逆な過程と考えられるので、本発明の組成物においても、その製造時から、組成物の内部でも微粒子同士の部分的な高密度化を防止する作用のある界面活性剤の添加が有効な方法であり、後からPTFEのファインパウダーに添加配合することは好ましくない方法である。

【0060】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明する。乳化重合によるPTFEは特開昭63-137906に記載の実施例および比較例と類似の方法において触

媒量とAPFO（アンモニウムパーフルオロオクタノエート）量を調整することによって得られた、凝集体の標準比重（SSG）が2.154（単独1という）と2.20（単独2という）のもの2種類のTFEのホモポリマーのディスパージョンと特開昭50-161542の実施例に記載の実施例と同様の方法によって得られたHFP（ヘキサフルオロプロピレン）単位を1重量%含むTFEの共重合体のディスパージョン（共重合という）とを用いた。

10 【0061】実施例および比較例に用いた界面活性剤は、重合に用いたのと同様の界面活性剤であるAPFOおよび日信化学工業社製サーフェノール104（SF104）、同82（SF82）、および日本乳化剤社製OP10EOを用いた。

【0062】実施例に用いた固体充填物は、日本黒鉛工業社製のグラファイトSP10（比表面積10m<sup>2</sup>/g）および日東紡績社製硝子繊維PFA001（比表面積<10m<sup>2</sup>/g）をトリメチルエトキシシラン0.4重量%で表面処理したものを用いた。

20 【0063】実施例および比較例は表1に示す組成に調整し、1リットルのじゃま板付の2羽根タービン攪拌機を備えた攪拌槽中に入れて、表1に示す、所定の温度に調整後、13N硝酸を約1ml添加すると同時に500回転に攪拌を行い、凝析を行った。攪拌はディスパージョンが全凝集した後、粗い粒状に再分散してから2分続けて停止した。得られた凝析物を水系媒体から分離するため、200メッシュのナイロン濾布にて濾過し、軽く手で絞り、凝集物を得た。得られたものの組成分析値は表1に示す。

30 【0064】表1にて得られた組成物の表面状態と均一な湿潤性を調べるための押出条件時の押出圧力と被押出物の含水量および被押出物の成形品としての目視による均一性および一部実施例中の同被押出物を0.2mm厚に更にロール圧延・加工した後の含水量媒体量と目視による成形品の均一性の相対比較結果を表1の番号に従って表2にまとめた。

40 【0065】比較例3として、PTFEのファインパウダー（旭アイシーアイ フロロポリマーズ社製、商品名CD1）200gと、APFOを0.6%含有する水性媒体57gとをガラスビンに入れ、ボールミル用架台にビンごと載せて回転させて得られた組成物について同様の評価を行った結果を表2に示した。

【0066】

【表1】

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	単独2	単独2	共重合	単独1	単独2	単独2	単独2	単独2	単独2	単独2
PTFEの種類										
PTFEの量 (g)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
水系溶媒の量 (g)	780	780	780	780	780	780	780	780	780	780
界面活性剤の種類 (濃度 wt%)	APFO(Q.06)	APFO(Q.16)	APFO(Q.16) SF104(Q.1)	APFO(Q.26) SF104(Q.1)	APFO(Q.06) SF82(Q.5)	APFO(Q.06) SF82(Q.0)	APFO(Q.16) SF82(Q.0)	APFO(Q.16) SF82(Q.4)	APFO(Q.16) SF104(Q.1)	APFO(Q.16) OP10ED(Q.1)
固体分散剤 種類 量 (g)	無	無	無	無	無	無	無	無	硝子繊維 15	グラファイト 11
凝析時の温度 (°C)	20	40	40	20	20	20	20	20	20	20
PTFEの量 (g)	220	220	220	220	220	220	220	210	220	220
水系溶媒の量 (g)	205	210	110	113	113	134	140	206	120	140
界面活性剤の種類 (濃度 wt%)	APFO(Q.06)	APFO(Q.17)	APFO(Q.16) SF104(Q.1)	APFO(Q.27) SF104(Q.1)	APFO(Q.07) SF82(Q.5)	APFO(Q.06) SF82(Q.2)	APFO(Q.16) SF82(Q.1)	APFO(Q.15) SF82(Q.5)	APFO(Q.07) SF104(Q.1)	APFO(Q.16) OP10ED(Q.1)
固体分散剤の量 (g)	無	無	無	無	無	無	無	無	14	11

[0067]

【表2】



	比較例			実施例							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
組成物状態	疎水	疎水	疎水	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤
湿潤性測定値 押出圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	180	150	1000	20	20	16	33	20	10	16	18
被押出物中の水系溶媒量 (wt%)	20	19	1.4	26	30	23	28	30	30	35	32
被押出物均一性	不良	不良	不良	良	良	良	良	良	良	良	良
ロール加工後 被押出物中の水系溶媒量 (wt%)	2	3	ロール加工できず	16	22	16	21	20	24	-	-
押出物の均一性	不良	不良	-	良	良	良	良	良	良	-	-

【0068】

【発明の効果】本発明はPTFEの固体充填物を含まないかあるいは少量含むファインパウダーの組成物をペースト化し圧密化工程を含む成形加工をする場合に、有機媒体の代りに水性媒体を用いることを可能とする組成物およびその製造方法およびそれを用いた成形加工を提供することにより、総合的な有機化合物の使用量を減ずることができ、可燃物対策、防爆対策、作業環境対策、排気ガス処理対策等にかかる負担を減ずることができる。

【0069】また、本発明は従来の水系媒体を使用する

方法に比し均一なPTFE密度の製品を与えることができ、また、界面活性剤等の総有機化合物の使用量を減ずることが可能であり、上述の効果を経済的にも有効ならしめるものである。

【0070】また、本発明は上記発明を実施するにあたり基本的には従来法の製造設備、成形設備等を著しく変更することなしに極めて容易に実施可能ならしめるという効果もある。

【0071】また、本発明は水系媒体を使用するため、成形加工時に媒体の揮発が少なく、また揮発を抑えるた

め、蒸気で飽和した雰囲気を実用できる等の成形加工時の操作範囲が広がるメリットも大きい。

【0072】特に加工時の成形温度を高くすることが容易に行い易くなる。

【0073】また、本発明はPTFEの密度を実質的に上げずに成形加工した場合、密度分布が均一になり易いため、低密度の生テープ等の製造を容易ならしめることが期待できる。

【0074】また、本発明は水系媒体を用いているため、その乾燥焼成条件として高速で加熱しても可燃性ガ

スを発生し難いため、急速な乾燥が可能となり、生産性を高くすることが期待できる。

【0075】また、本発明は静電気の発生および着火を著しく抑えるため、ペースト成形時に高度な圧力、剪断力を加えることができ、成形物を高度に繊維化させた成形品を与えることが可能となる。

【0076】また、本発明は使用装置の洗浄において、油性のものが混入する可能性が少なくなるため、水、高圧水、蒸気洗浄などを容易に行い易いという付帯するメリットもある。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年9月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】組成物 100重量部あたり、乳化重合によるポリテトラフルオロエチレンが85～20重量部と比表面積15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下の固体充填物が0～30重量部、界面活性剤を0.1～5重量%含む水系媒体が15～80重量部であり、固体充填物/ポリテトラフルオロエチレン（重量比）が0/10～3/7であり、ポリテトラフルオロエチレンの少なくとも一部が凝集しており、ポリテトラフルオロエチレンが均一に湿潤していることを特徴とする成形用ポリテトラフルオロエチレン組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、組成物 100重量部あたり乳化重合によるPTFEが85～20重量部と比表面積15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下の固体充填物が0～30重量部、界面活性剤を0.10～5.0重量%含む水系媒体が15～80重量部であり、固体充填物/PTFE（重量比）が0/10～3/7であり、PTFEの少なくとも一部が凝集しており、PTFEが均一に湿潤していることを特徴とする成形用PTFE組成物を、またその製造方法として、TFEを乳化重合して得られるPTFEのディスパーションを界面活性剤の水系媒体中の濃度を0.7～5重量%に調整した後凝析することを特徴とする製造方法を、その成形加工方法として、この組成物を圧密化工程を含む成形加工を行うことを特徴とするPTFEの成形加工方法を、提供するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明に用いる固体充填物とは、乳化重合以外の方法により重合されたPTFE等のフッ素含有樹脂あるいはその他の高分子化合物、硝子繊維、ブロンズ、グラファイト等の無機充填物を示し、比表面積が15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは3 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。このような充填物は成形途中で、緻密で均一な構造を与えるため好ましい。また、この固体充填物の使用量はPTFE使用量との重量比が0/10～3/7、好ましくは0/10～2/8、特に好ましくは0/10～1/10である。固体充填物は、成形時に押出圧力を下げる助剤としても作用することがあるが、固体充填物の割合が大きくなると、緻密な成形体を得られなくなるため好ましくない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】なお、本発明の「PTFEが均一に湿潤している」は、後に詳述する特定の加圧条件下にこの組成物を供し、その際得られた被測定組成物が、組成物全体のうち水系媒体を組成物全体の10重量%以上、好ましくは15重量%以上、特に好ましくは17重量%以上保持していること、かつこの加圧条件下で測定される被加圧力が100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは80 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下であると定義する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明における湿潤性の測定方法としては通常のPTFEのペースト押出成形機のうちシリンダー

径40.3mmφ, ダイ角度20°, RR (断面積縮り比) 132, ダイランド径 3.51 mmφ, ダイランド長さ15.41 mm, 平均表面粗さR<sub>a</sub> 0.12μm の円柱ロッド押出機を用いる。組成物 300±50 gを充填したペースト押出成形機とともに24±1℃にした後、ラム速度 20 mm/min で押出を行い、被押出物の含水量と押出時の押出圧力を測定する。被押出物の含水量は押出されたロッドの全体の長さの真中部分10±2gを手早く採取し、加圧押出中に組成物の内部より分離し、染み出た水性媒体をロッドの表面を紙製の濾紙で手早く吸収除去した後秤量し、120～370℃の範囲で乾燥後の減量から水系媒体の含有量を測定する。なおこの時の乾燥条件は水系媒体中に含まれているその他の成分により最適なものを選ぶことが好ましい。

水系媒体中のその他の成分が乾燥後除けない場合は他の抽出等の適切な操作による測定値で補正することができるものとする。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】実施例に用いた固体充填物は、日本黒鉛工業社製のグラファイトSP10 (比表面積10m<sup>2</sup>/g) および日東紡績社製硝子繊維PFA001 (比表面積<10m<sup>2</sup>/g) をトリメチルエトキシシラン0.4重量%で表面処理したものをを用いた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 昌平

千葉県市原市五井海岸10番地 旭アイシー  
アイ フロロポリマーズ株式会社千葉工場  
内

(72)発明者 成井 真一郎

千葉県市原市五井海岸10番地 旭アイシー  
アイ フロロポリマーズ株式会社千葉工場  
内

(72)発明者 太安 文夫

千葉県市原市五井海岸10番地 旭アイシー  
アイ フロロポリマーズ株式会社千葉工場  
内